Ueber

# Abkömmlinge

der

# Triphenylmethancarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

an der

Universität Freiburg

vorgelegt

von

Albin Schillinger

aus Rosenheim.

München 1881.

Druck der k. Hofbuchdruckerei E. Huber.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0138

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor A. Bæyer in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Im Jahre 1871 theilte Adolf Bæyer die Entdeckung mit, dass beim Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäure oder besser mit Phtalsäureanhydrid ein mit färbenden Eigenschaften ausgezeichneter Körper, das Gallein, entstehe.*)

Diese Reaktion war die Veranlassung, die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auch auf andere Phenole zu untersuchen, Versuche, die von dem schönsten Erfolge gekrönt wurden, die zur Auffindung der für die Wissenschaft und Technik gleich interessanten Gruppe der Phtaleïne und deren Abkömmlinge führte.

Eine Anschauung über die Natur dieser zahllosen Verbindungen konnte erst dann mit Sicherheit gewonnen werden, bis das Phtaleïn des Phenols einem eingehenden Studium unterzogen war. Das Resultat hievon war in Kürze Folgendes: Bei der Bildung des Phenolphtaleïns aus Phtalsäureanhydrid und Phenol greift das Phtalsäureanhydrid in den Benzolkern zweier Phenole unter Austritt von einem Molecul Wasser ein, ohne die Hydroxyle der Phenole zu verändern. Bei der Betrachtung der Formel des Phtalsäureanhydrids

$$C_6 H_4 \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} \rangle O$$

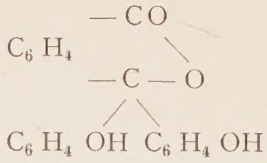
kann man zweifelhaft sein, ob der an einem Kohlenstoffatome sitzende Sauerstoff oder der Anhydridsauerstoff bei der Con-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV. 457.

densation thätig ist. Im letzteren Falle gelangt man zu der von Bæyer zuerst adoptirten Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -CO\ C_6H_4\ OH \\ -CO\ C_6H_4\ OH \end{matrix}$$

Diese Formulirung fand eine wesentliche Stütze in der Synthese des Oxyanthrachinons*) aus Phtalsäure und Phenol und in der Auffassung des Anthrachinon als Diketon. Sie erklärt alle Reaktionen des Phtaleïns mit Ausnahme der des Verhaltens gegen schmelzendes Kali. Nach oben angeführter Atomenlagerung sollte man erwarten, dass Phtalsäure oder durch Kohlensäure-Abspaltung eine Oxybenzoësäure oder Oxybenzoësäure, Benzoësäure und Phenol, allenfalls auch zwei Molecüle einer Oxybenzoësäure und Benzol gebildet werden, aber nie die Produkte, die wirklich entstehen, nemlich Dioxybenzophenon und Benzoësäure. Das Auftreten dieser Körper bei der Kalischmelze spricht für die Ansicht, dass bei der Phenolphtaleïn-Condensation ein an einem Kohlenstoff-Atome sitzendes Sauerstoff-Atom in Aktion tritt. Man gelangt dann zur folgenden Formel:



Sie gibt in der einfachsten Weise Rechenschaft über die Bildung von Dioxybenzophenon und Benzoësäure, wenn man sich die Elemente des Wassers hinzuaddirt denkt.

Bei deren Betrachtung fällt die merkwürdige Uebereinstimmung in der Bildung der Phtaleïne und des Phtalids in's

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VII. 968.

Auge, welches durch Reduktion des Phtalylchlorids entsteht und nach Hessert*) die Constitution

$$C_6 H_4 \begin{matrix} -CH_2- \\ -CO- \end{matrix} O$$

besitzt.

Denkt man sich im Phtalid die beiden Wasserstoff-Atome der $CH_2$ Gruppe durch Phenolreste ersetzt, so gelangt man zur letzteren Formel des Phtaleïns.

Unterdessen entdeckten Friedel und Crafts**) mit ihrer Aluminiumsynthese aus Phtalylchlorid und Benzol einen Körper, den sie als ein Diketon auffassten und Phtalophenon nannten. Die Bildungsweise wie die Zusammensetzung des Körpers liessen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass diese Verbindung die Muttersubstanz der Phtaleïne sei. In Bälde lieferte Bæyer hiefür den experimentellen Nachweis und zeigte, dass das Phtalophenon kein Diketon, sondern ein Diphenylphtalid sei.***)

Beim Nitriren des Diphenylphtalid entsteht neben isomeren Nitroverbindungen in überwiegender Menge ein Dinitroprodukt, das durch Zinn und Salzsäure in eine Basis übergeführt wird, die beim Diazotisiren und nachherigem Kochen mit Wasser sich in weissen Flocken ausscheidet, die in ihren Eigenschaften identisch sind mit dem aus Phtalsäureanhydrid und Phenol dargestellten Phenolphtaleïn.

Bei Behandlung des Diphenylphtalid mit alcoholischer Kalilauge entsteht das Kalisalz der Triphenylcarbinolorthocarbonsäure, die jedoch nur in Lösung beständig ist. Auf Zusatz einer Säure wird sie sofort unter Wasserabspaltung in das entsprechende Anhydrid, das Diphenylphtalid, zurück-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XI. 237.

**) Revue Scientifique 2 mars 1878.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XII. 643.

geführt. Kocht man jedoch die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht eine sehr beständige Säure, die Triphenylmethancarbonsäure, die beim Erhitzen mit Barythydrat glatt in Kohlendioxyd und Triphenylmethan zerfällt.

Es war hiemit der Nachweis geliefert, dass das Diphenylphtalid ein Derivat des Triphenylmethan ist.

Derart waren die theoretischen Anschauungen, die unterdessen in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlicht wurden,*) gelagert, als ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professors Dr. Bæyer, die Fortsetzung dieses interessanten Studiums übernahm.

## 1. Phenylanthranol.

Die charakteristischste Reaktion der Triphenylmethancarbonsäure ist die Bildung einer der Anthracenreihe angehörigen Substanz bei der Einwirkung Wasser entziehender Mittel. Uebergiesst man Triphenylmethancarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse unter gelinder Erwärmung im ersten Augenblicke gelb, dann braun und löst sich schliesslich vollständig auf; setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein grüngelber, körnig krystallinischer Niederschlag aus, der zum grössten Theile aus Phenylanthranol besteht. Erwärmt man die Säure mit Phosphorpentachlorid, so färbt sich die Masse gelb unter Bildung desselben Körpers; auch Phosphorsäureanhydrid wirkt in derselben Weise, doch liefert die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine grössere Ausbeute und ein reineres Produkt. Zur Darstellung des Phenylanthranols verfährt man am besten folgendermassen: Ein Theil fein zerriebener Säure wird mit drei Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und innig gemischt. Nachdem sich Alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst

*) Annalen der Chemie Bd. 202.

hat, wird dieselbe in Wasser gegossen und der sich hiebei ausscheidende gelbe körnig krystallinische Niederschlag nach dem Zerreiben mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat behandelt, wodurch etwa noch unzersetzt gebliebene Säure, sowie kleine Mengen von gebildeten Sulfosäuren entfernt werden, während die Substanz selbst darin vollständig unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird darauf abgepresst und in heissem absoluten Alcohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Phenylanthranol in gelben Nädelchen ab, welche an der Luft unveränderlich sind.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,198 Substanz gaben 0,6445 $CO_2$ und 0,091 $H_2O$

| | Berechnet für $C_{20}H_{14}O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 88,88 | 88,77 |
| H | 5,18 | 5,11 |

Die Zusammensetzung dieser Substanz gestattet, dieselbe als ein phenylirtes Derivat des von Liebermann und Topf*) durch Reduktion aus dem Anthrachinon erhaltenen Anthranols $C_{14}H_{10}O$ zu betrachten; eine Annahme, welche durch die Vergleichung der Eigenschaften beider Substanzen vollständige Bestätigung findet:

| Anthranol. | Phenylanthranol. |
|---|---|
| Krystallisirt aus Alcohol in gelblichen Nadeln. Scheidet sich beim Erkalten einer heiss gesättigten alcoholischen Lösung aus. | Krystallisirt aus Alcohol in gelben Nadeln. Löst sich in heissem Alcohol, Ligroin, Aceton mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theile aus, auch Aether löst es leicht mit sehr starker grüner Fluorescenz. |

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IX, 1201.

Anthranol.

Verdünnte Alkalien lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen mit gelber Farbe; Säuren scheiden es aus der Lösung in schön citronengelben Flocken aus.

Schmilzt zwischen 163—170°, färbt sich bei höherem Erhitzen grün und verkohlt dann ohne zu sublimiren.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt gibt es ein Monoacetylderivat.

Mit Zinkstaub erhitzt liefert es Anthracen.

Mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor gekocht geht es in Anthracendihydrur über.

Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt gibt es Anthrachinon.

Phenylanthranol.

Phenylanthranol löst sich in verdünnten caustischen und kohlensauren Alkalien in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe; Säuren scheiden es in der Form gelber Flocken ab.

Schmilzt bei 141—144° unter Bräunung, höher erhitzt destillirt ein kleiner Theil, während die Hauptmasse verkohlt.

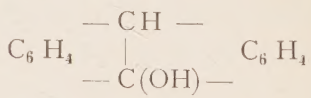
Mit Essigsäureanhydrid erhitzt gibt es ein Monoacetylderivat.

Mit Zinkstaub erhitzt liefert es Phenylanthracen.

Mit Jodwasserstoff und mit rothem Phosphor auf 150—170° erhitzt liefert es Phenylanthracendihydrur.

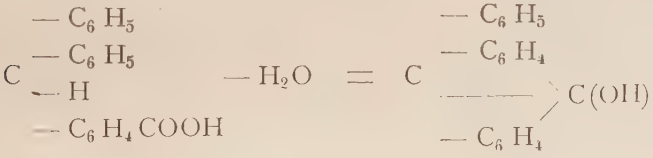
Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt gibt es Phenyloxanthranol.

Da das Anthranol durch Vertretung eines Sauerstoffatomes durch zwei Wasserstoffatome aus dem Anthrachinon entsteht, so sind hiefür zwei Formeln möglich:



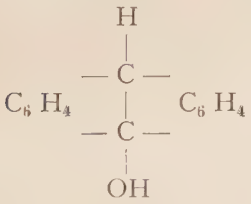
Liebermann und Topf haben sich, und wohl mit vollem Rechte, wegen der Löslichkeit des Anthranols in Alkalien und der Bildung eines Monoacetylderivates für die letztere Formel

entschieden. Betrachtet man unter Zugrundelegung derselben die Umwandlung der Triphenylmethancarbonsäure in Phenylanthranol, so besteht dieselbe in zwei inneren Condensationen: zunächst greift die in einem Benzolreste in der Orthostellung befindliche Carboxylgruppe unter Wasseraustritt in einen zweiten Benzolrest ebenfalls in der Orthostellung ein, und dann verbindet sich der von der Carboxylgruppe herrührende Kohlenstoff mit dem Methankohlenstoff, indem der Sauerstoff des ersteren durch den Wasserstoff des letzteren in ein Hydroxyl verwandelt wird:

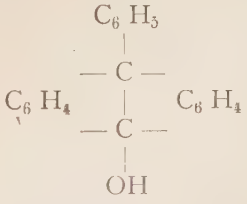



Triphenylmethancarbonsäure. Phenylanthranol.

Die Beziehungen der letzteren Substanz zum Anthranol treten deutlicher hervor, wenn man die Formeln folgendermassen schreibt:




Anthranol.




Phenylanthranol.

Für die Feststellung der Constitution des Phenylanthranols sind zwei Punkte von wesentlicher Bedeutung, nämlich der *Nachweis einer Hydroxylgruppe in demselben durch Herstellung eines Aretylderivates und zweitens die Ueberführung des Phenylanthranols in Phenylanthracen.*

## 2. Acetylphenylanthranol.

Die Löslichkeit des Phenylanthranols in Alkalien macht die Existenz einer Hydroxylgruppe in demselben wahrscheinlich. Um einen weiteren Beweis dafür beizubringen, wurde es mit Essigsäureanhydrid behandelt, wobei es in eine Monacetylverbindung übergeht. Phenylanthranol wurde mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid drei Stunden lang im Oelbade auf 140° erwärmt und das überschüssige Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise durch Alcohol entfernt. Die zurückbleibende Masse in heissem Alcohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, gibt nach dem Abdestilliren der grössten Menge des Alcohols nach dem Erkalten der Flüssigkeit gelbe, sternförmig gruppirte Nädelchen, die nach der Längsaxe gedreht erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 165—166° (uncorrigirt), stärker erhitzt destillirt es in kleinen Mengen fast ohne Ausscheidung von Kohle.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1812 gr. Substanz gaben 0,5635 $CO_2$ und 0,092 $H_2O$

| Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 84,61 | 84,81 |
| H | 5,13 | 5,64 |

Die Substanz ist also ein Monacetylphenylanthranol $C_{20}H_{13}O$ ($C_2H_3O$). Sie löst sich in Alcohol, Aether, Benzol, Aceton leicht mit blauer Fluorescenz, wird von concentrirter Schwefelsäure sofort unter Rückbildung der Generatoren zersetzt, ist dagegen gegen verdünnte Alkalien und kohlensaure Alkalien sehr beständig. Concentrirte Natronlauge färbt die Krystalle erst roth und löst sie dann beim Erwärmen mit gelber Farbe.

## 3. Phenyloxanthranol.

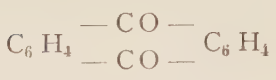
Das Phenylanthranol lässt sich durch Oxydationsmittel leicht in Phenyloxanthranol überführen. Zur Darstellung des Phenyloxanthranols verfährt man am besten folgendermassen: Das Phenylanthranol wird in heissem Eisessig gelöst und mit einem Ueberschusse von feingepulvertem chromsaurem Kali etwa zehn Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird hierauf in viel Wasser gegossen, wobei das Phenyloxanthranol sich in farblosen käsigen Flocken ausscheidet, die beim Kochen krystallinisch werden. Zur Reinigung wird die Substanz in heissem Alcohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt, wobei sie sich in farblosen glänzenden Blättchen ausscheidet. Da diesen Krystallen eine Spur von Chromoxyd anhaftete, wurden sie zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem sich die Substanz in farblosen spitzenrhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 208° abscheidet. Da dieselbe sich am Lichte roth färbt, wurde sie zur Analyse im Dunkeln im Vacuum getrocknet und gab dann folgende Zahlen:

0,1563 gr. Substanz gaben 0,479 $CO_2$ und 0,072 $H_2O$

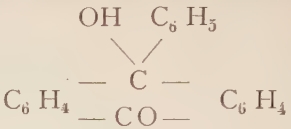
| Berechnet für | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{20}H_{14}O_2$ | | |
| C | 83,92 | 83,58 |
| H | 4,89 | 5,11 |

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alcohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv purpurrother Farbe, welche ein wenig charakteristisches Spektrum zeigt: Verdunkelung aller Farben mit Ausnahme von Roth und Orange. Erhitzt man die Flüssigkeit, so wird sie blau und zeigt nun einen starken Absorptionstreifen an der Grenze zwischen Blau und Grün und zwei schwächere einander genäherte in Gelb. Bei noch stär-

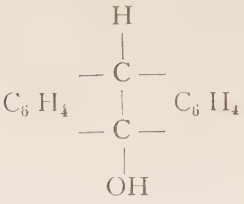
kerem Erhitzen tritt eine violette Färbung ein, welche ähnliche spektrale Erscheinungen zeigt, wie die nicht erwärmte Lösung. Der Grund dieser verschiedenen Färbung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Bildung von Sulfosäuren. In caustischen und kohlensauren Alkalien ist die Substanz unlöslich; schmelzendes Kali färbt sie roth, ohne sie zu lösen. Das Phenyloxanthranol steht zu dem Phenylanthranol offenbar in derselben Beziehung wie das Anthrachinon zu dem Anthranol:



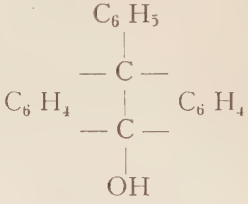
Anthrachinon.



Phenyloxanthranol.



Anthranol.



Phenylanthranol.

Die Oxydation des Anthranols findet so statt, dass beide C-Athome von einander gelöst und mit einem O-Atom verbunden werden. In dem Phenylanthranol wird ebenfalls die Bindung der beiden C-Atome gesprengt und eines derselben in gleicher Weise wie beim Anthrachinon mit O verbunden. An dem andern C-Atom dagegen, welches mit einem Phenyl verbunden ist, findet der Sauerstoff keinen Platz, um sich mit zwei Affinitäten anzulagern und muss daher in der Form der Hydroxylgruppe eintreten. Diese Hydroxylgruppe befindet sich, wie man aus der oben stehenden Formel ersieht, in einer ähnlichen Stellung wie im Triphenyliarbinol und muss daher auch ähnliche Eigenschaften besitzen, das heisst in ihrem

Verhalten gegen Säureanhydride in der Mitte zwischen einem Alcohol und einer Säure stehen und leicht durch Wasserstoff ersetzt werden können.

Wird Phenyloxanthranol mit Essigsäureanhydrid fünf Stunden gekocht und das überschüssige Essigsäureanhydrid abgedampft, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten über Schwefelsäure eine röthliche Krystallmasse abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man schwach röthliche compakte aber undeutlich ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 168—170°. Mit Wasser lässt sich der Körper ohne Zersetzung kochen, Schwefelsäure zersetzt ihn dagegen schon in der Kälte, da dieselbe ihn mit derselben Farbe wie das Phenyloxanthranol löst und auch auf Zusatz von Wasser dieses letztere abscheidet. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

| Berechnet für $C_{22}\ H_{16}\ O_3$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 80,49 | 82,27 |
| H | 4,87 | 4,89 |

welche in der Mitte liegen zwischen der Zusammensetzung des Plenyloxanthrols und des Monoaretylderivates.

Da hiernach die Substanz wahrscheinlich nicht vollständig acetylirt war, wurde Phenyloxanthranol mit Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt. Man erhält so nach dem Abdampfen ebenfalls Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 194—196° sonst aber dasselbe Verhalten zeigten, wie das oben beschriebene Produkt. Chloracetyl wirkt ebenfalls ein.

Wenn es hiernach auch nicht gelungen ist, ein Acetylderivat in reinem Zustande darzustellen, so ist doch anderseits die Existenz eines solchen mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Das Phenyloxanthranol wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu Phenylanthranol reducirt. Antimonchlorid gibt damit beim Erhitzen einen rothen Körper, der ein höheres Condensationsprodukt zu sein scheint. Triphenylmethancarbonsäure und Phenylanthranol verhalten sich ebenso gegen dieses Reagens.

## 4 Phenylanthracen.

Ebenso wie das Anthranol beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen liefert, gibt das Phenylanthranol Phenylanthracen. Es treten hierbei in reichlicher Menge gelbe Dämpfe auf, die sich zu einer röthlichbraunen Masse verdichten. Zur Reinigung wird die alcoholische Lösung derselben längere Zeit mit Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, das Licht stark brechende Blättchen aus, welche aus reinem Phenylanthracen bestehen und einen Schmelzpunkt von 152—153° zeigen, der sich beim Umkrystallisiren nicht ändert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

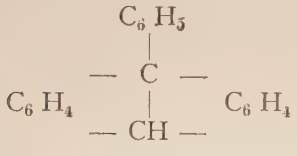
0,1513 Substanz gaben 0,525 $CO_2$ und 0,0766 $H_2O$

| | Berechnet für $C_{20}H_{14}$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 94,49 | 94,36 |
| H | 5,51 | 5,63 |

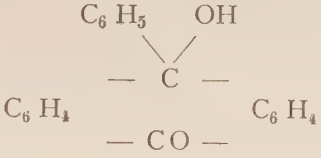
Das Phenylanthracen löst sich in Alcohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in der Wärme leicht und scheidet sich beim Erkalten daraus in Blättchen ab. Die Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz. Es löst sich in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim weiteren Erhitzen braun und schmutzig wird, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser nichts mehr aus der Lösung fällt. Beim Erhitzen für sich entwickelt es

Dämpfe, welche sich zu allmählig erstarrenden Oeltropfen verdichten.

Das Phenylanthracen verbindet sich ebenso wie das Anthracen mit Pikrinsäure. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure tiefroth und scheidet beim Verdunsten rothe Krystalle ab. Wie das Anthracen beim Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig Anthrachinon liefert, so gibt das Phenylanthracen beim Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali Phenyloxanthranol. Eine Vergleichung der Formeln dieser beiden Körper:




Phenylanthracen.




Phenyloxanthranol.

ergibt, dass die Oxydation des Kohlenstoffpaares in beiden Fällen soweit als möglich getrieben wird, da in dem Phenyloxanthranol die eine Affinität des einen Kohlenstoffatoms gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Das auf dem beschriebenen Wege aus dem Phenylanthracen gewonnene Phenyloxanthranol zeigte den dieser Substanz eigenen Schmelzpunkt 208° und die charakteristische Färbung mit concentrirter Schwefelsäure.

Diphenylphtalid und Triphenylmethancarbonsäure liefern beim Glühen mit Zinkstaub ebenfalls Phenylanthracen, aber nur in sehr geringer Menge.

## 5. Phenylanthracendihydrur.

Das Phenylanthranol zeigt sich gegen die gewöhnlichen Reduktionsmittel sehr beständig. So wird es in Eisessiglösung durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub oder Natrium-

amalgam nicht verändert, ebenso ist Natriumamalgam ohne Wirkung auf die alcoholische Lösung. Jodwasserstoff reducirt es dagegen leicht unter Bildung von Phenylanthracendihydrür und wasserstoffreicheren Verbindungen. Phenylanthracendihydrür konnte auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

Zur Darstellung des Dihydrürs kann man Phenyloxanthranol mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor einige Stunden auf 150—170° erhitzen. Merkwürdigerweise gelingt diese Operation ebensogut beim Erhitzen von Triphenylmethancarbonsäure mit denselben Reagentien auf 180—200° während fünf bis 6 Stunden. Diese letztere Reaktion ist wohl so zu erklären, dass die Jodwasserstoffsäure die Carboxylgruppe in ein Säurejodür verwandelt, welches dann unter Abspaltung von Jodwasserstoff zuerst Phenyloxanthranol liefert, ähnlich wie das bei der Einwirkung des fünffach Chlorphosphors der Fall ist. Zur Reinigung wird das schmierige Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in alcoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die beim freiwilligen Verdunsten sich abscheidenden braunen zu Rosetten vereinigten Krystalle werden hierauf destillirt, wobei das Phenylanthracendihydrür als farbloses krystallinisch erstarrendes Oel übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 120—120,5°. Bei höherer Temperatur destillirt es unzersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1316 Substanz gaben 0,4506 $CO_2$ und 0,0752 $H_2O$

| Berechnet für $C_{20}H_{16}$ | Gefunden |
|---|---|
| C 93,78 | 93,38 |
| H 6,25 | 6,34 |

Die Eigenschaften des Phenylanthracendihydrürs stimmen mit denen des Anthracendihydrürs*) vollständig überein, mit Ausnahme des Umstandes, dass die Anthracenverbindung mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht, während die vorliegende Substanz in Benzol gelöst auf Zusatz von Pikrinsäure eine bräunlich rothe Farbe annimmt und auch beim Verdunsten der Flüssigkeit ebensogefärbte Krystalle liefert. Es muss dahingestellt bleiben, ob diess der Substanz eigenthümlich ist oder auf der Beimengung einer kleinen Quantität Phenylanthracen beruht. Die Substanz ist in Alcohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich und zeigt in diesen Lösungen wie das Anthracendihydrur blaue Fluorescenz. Durch halbstündiges Kochen einer mit Chromsäure versetzten Lösung in Eisessig wird es bis zu Phenyloxanthronol oxydirt; letzteres wohl durch Verdünnen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, zeigte Krystallform, Schmelzpunkt und die charakteristische Färbung beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, welche dem Pheniloxanthranol zukommt. Durch höheres und längeres Erhitzen des Phenyloxanthranols oder der Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor wird ein wasserstoffreicheres Produkt erhalten. Auf diese Weise wurde ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alcohol und Ligroin leicht in farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 86–88° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, die ungefähr für die Zusammensetzung des Tetrahydrürs sprechen; indessen konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht nachgewiesen werden, ob ein einheitliches Produkt, oder ein Gemenge von Di- und Hexahydrür vorlag. Letztere Annahme ist die wahrscheinlichere, da Græbe und Liebermann bei der Untersuchung eines

*) Græbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmacie. Suppl. VII. 265.

auf dieselbe Weise erhaltenen Hydrürs von der Zusammensetzung des Tetrahydrürs gefunden haben, dass es aus einem solchen Gemische bestand. Jedenfalls war übrigens bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff keine tiefer greifende Zersetzung eingetreten, da er bei der Oxydation Phenyloxanthranol lieferte.

## Condensationsproduct von Phenyloxanthranol mit Benzol.

### Diphenylanthrachinon.

Die rothe Lösung des Phenyloxanthranols in concentrirter Schwefelsäure erleidet beim Schütteln mit Benzol eine Farbenveränderung. Nach einiger Zeit wird die Farbe schmutzigviolett, geht dann durch Braun in Grün über. Giesst man diese Lösung in Wasser, so erhält man nach dem Verdampfen des Benzols ein braunes Produkt, das von concentrirter Schwefelsäure nicht mehr mit rother, sondern mit gelbbrauner Farbe gelöst wird. In geringer Quantität entsteht derselbe Körper beim Erhitzen von Phenyloxanthranol mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid auf 150°. Verhältnissmässig noch am glattesten verläuft die Reaktion nach folgendem Verfahren: In eine Mischung von fünf Theilen Eisessig mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure wird ein Theil Phenyloxanthranol, das in reinem trockenen Benzol suspendirt ist, eingetragen. Dieses Gemenge wird so lange umgeschüttelt, bis die Farbe der Flüssigkeit rein braun geworden ist oder eine Probe nach dem Reinigungsverfahren sich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst. Die schwefelsaure Lösung wird sodann in viel Wasser eingetragen und das Benzol abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich eine rothbraune krystallinische Masse ab, die in Benzol-Alcohollösung mit Thierkohle gekocht wird. Aus dem schwach-

gelben Filtrate scheiden sich farblose zarte Nädelchen ab, die sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer in Aether, Alcohol, Eisessig und Aceton lösen. Beim Erhitzen schmelzen sie bei 268—270° (unc.); höher erhitzt destillirt diese Substanz unverändert und erstarrt zu einer farblosen strahlig krystallinischen Masse. In wenig concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe, die auf Zusatz einer grösseren Menge Schwefelsäure hellgelb wird. Diese Lösung wird beim schwachen Erwärmen mit einem Krystall-Kaliumdichromat fast momentan roth, eine Erscheinung, die von der Abspaltung des eingetretenen Benzolrestes und der Rückbildung des Phenyloxanthranols herrührt. Quantitativ verläuft die Reaktion, wenn man die Lösung in Eisessig mit Kaliumdichromat kocht.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,242 Substanz gaben 0,7192 $CO_2$
0,113 $H_2O$

| Berechnet für | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{26}H_{18}O$ | | |
| C | 90,14 | C 90,17 |
| H | 5,18 | H 5,2 |

In alcoholischer Lösung wird es durch Natriumamalgam in das entsprechende Carbinol übergeführt, das bei der Behandlung mit Benzol und Schwefelsäure ein weiteres Condensationsprodukt liefert. Aus allen diesen Reaktionen ist unzweifelhaft zu schliessen, dass die Substanz nach folgender Formel entsteht:

$$C_{20}H_{14}O_2 + C_6H_6 = C_{26}H_{18}O + H_2O$$

Sie ist also ein Phenyloxanthranol, in welchem die Hydroxylgruppe durch einen Benzolrest ersetzt ist. Die schwierige Be-

schaffung des Diphenylanthrachinons und seiner Derivate verhindert jedoch ein weiteres eingehendes Studium.

Das Résümé vorliegender Arbeit ist demnach folgendes:

1. Die Abkömmlinge der Triphenylmethancarbonsäure gehören der Anthracenreihe an.
2. Das Phtalidin des Benzols ist ein phenylirtes Anthranol.
3. Das Phtalidëin des Benzols ist ein oxydirtes Phenylanthranol.
4. Das Condensationsprodukt des Phenyloxanthranols mit Benzol ist ein Anthrachinon, in welchem ein Sauerstoffatom durch zwei Phenylreste ersetzt ist.